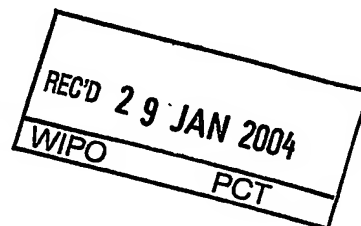


# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 60 739.7

**Anmeldetag:** 23. Dezember 2002

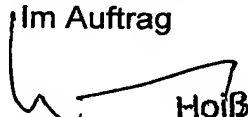
**Anmelder/Inhaber:** Outokumpu Oyj, Espoo/FI

**Bezeichnung:** Verfahren und Anlage zur Herstellung von  
Metalloxid aus Metallverbindungen

**IPC:** C 01 G 1/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. November 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

  
Hoß

## VERFAHREN UND ANLAGE ZUR HERSTELLUNG VON METALLOXID AUS METALLVERBINDUNGEN

5

### Technisches Gebiet

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metalloxid aus Metallverbindungen, insbesondere Metallhydroxid oder Metallkarbonat, bei dem die Metallverbindung in einen Reaktor mit Wirbelschicht geführt, dort durch Verbrennen von Brennstoff auf eine Temperatur von 650 bis 1.150 °C erhitzt und Metalloxid erzeugt wird, sowie eine entsprechende Anlage.

15

20

25

Aus der EP 0 861 208 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Aluminiumoxid aus Aluminiumhydroxid in einer zirkulierenden Wirbelschicht bekannt, bei dem das Aluminiumhydroxid zunächst in mehreren Vorwärmstufen, getrocknet, teilweise kalziniert und vorgewärmt in einen Wirbelschichtreaktor geleitet, in welchem die Temperaturen durch Verbrennen von Brennstoff im Bereich von 800 bis 1000 °C liegen und Aluminiumoxid erzeugt wird. Dabei wird das bei der Verbrennung entstehende Abgas des Wirbelschichtreaktors den Vorwärmstufen zugeleitet und energetisch ausgenutzt. Das aus dem Reaktor abgezogene Metalloxid wird im direkten Kontakt mit Luft mehrstufig gekühlt und dabei mindestens durch eine direkte Kühlstufe geführt, in der das Metalloxid in einer Förderleitung pneumatisch aufwärts in einen Abscheidezyklon transportiert wird. Das teilweise gekühlte Metalloxid wird ferner durch mindestens einen Wirbelkühler mit indirekter Kühlung geführt.

30

In den bisher bekannten Anlagen wurden für die Kalzinierung oder Erwärmung des Feststoffs Reaktoren mit einer stationären oder einer zirkulierenden Wirbelschicht eingesetzt. Allerdings ist die bei Anwendung einer stationären Wirbelschicht erzielte Energieausnutzung des Kalzinierungsschrittes verbesserungs-

bedürftig. Dies liegt einerseits daran, dass der Stoff- und Wärmeaustausch aufgrund des vergleichsweise geringen Fluidisierungsgrades eher mäßig und deshalb eine Innenverbrennung schwierig zu beherrschen ist. Außerdem ist eine Feststoffvorwärmung in einen Suspensionswärmetauscher schlecht integrierbar, weil man die Fluidisierungsdüsen der stationären Wirbelschicht nur ungern mit staubhaltigen Gasen beaufschlagt. Demgegenüber weisen zirkulierende Wirbelschichten aufgrund des höheren Fluidisierungsgrades bessere Stoff- und Wärmeaustauschbedingungen auf und erlauben die Integration eines Suspensionswärmetauschers, sind jedoch aufgrund des höheren Fluidisierungsgrades hinsichtlich ihrer Feststoffverweilzeit beschränkt. Daher ist in der EP 0 861 298 B1 auch eine mehrstufige Kalzinierung vorgesehen. Häufig gibt es in Kalzinieranlagen auch Schwierigkeiten durch Vor- oder Nachverbrennungen von Erdgas oder anderen zugeführten Brennstoffen.

### Beschreibung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, bei der Kalzinierung von Metallverbindungen, wie Metallhydroxid oder Metallkarbonat, die Wärme- und Stoffaustauschbedingungen zu verbessern und dadurch die eingesetzten Wärmeenergien möglichst optimal zu nutzen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren der eingangs genannten Art gelöst, bei dem ein erstes Gas oder Gasgemisch von unten durch ein vorzugsweise zentral angeordnetes Gaszufuhrrohr (Zentralrohr) in eine Wirbelmischkammer des Reaktors eingeführt wird, wobei das Zentralrohr wenigstens teilweise von einer durch Zufuhr von Fluidisierungsgas fluidisierten, stationären Ringwirbelschicht umgeben wird, und bei dem die Gasgeschwindigkeiten des ersten Gases oder Gasgemisches sowie des Fluidisierungsgases für die Ringwirbelschicht derart eingestellt werden, dass die Partikel-Froude-Zahlen

in dem Zentralrohr zwischen 1 und 100, in der Ringwirbelschicht zwischen 0,02 und 2 sowie in der Wirbelmischkammer zwischen 0,3 und 30 betragen.

Überraschenderweise lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bei  
5 der Wärmebehandlung die Vorteile einer stationären Wirbelschicht, wie ausreichend lange Feststoffverweilzeit, und die einer zirkulären Wirbelschicht, wie guter Stoff- und Wärmeaustausch, unter Vermeidung der Nachteile beider Systeme miteinander verbinden. Beim Passieren des oberen Bereichs des Zentral-  
10 rohrs reißt das erste Gas bzw. Gasgemisch Feststoff aus dem ringförmigen stationären Wirbelbett, welches als Ringwirbelschicht bezeichnet wird, bis in die Wirbelmischkammer mit, wobei sich aufgrund der hohen Geschwindigkeitsunterschiede zwischen Feststoff und erstem Gas eine intensiv durchmischte Suspension bildet und ein optimaler Wärme- und Stoffaustausch zwischen den  
15 beiden Phasen erreicht wird. Durch entsprechende Einstellung des Füllstandes in der Ringwirbelschicht sowie der Gasgeschwindigkeiten des ersten Gases bzw. Gasgemisches und des Fluidisierungsgases kann die Feststoffbeladung der Suspension oberhalb des Mündungsbereiches des Zentralrohrs in weiten Bereichen variiert werden, so dass der Druckverlust des ersten Gases zwischen  
20 dem Mündungsbereich des Zentralrohrs und dem oberen Austritt der Wirbelmischkammer zwischen 1 mbar und 100 mbar liegen kann. Im Falle hoher Feststoffbeladungen der Suspension in der Wirbelmischkammer regnet ein Großteil der Feststoffe aus der Suspension aus und fällt in die Ringwirbelschicht zurück. Diese Rückführung wird interne Feststoffrezirkulation genannt, wobei der in dieser internen Kreislaufströmung zirkulierende Feststoffstrom normalerweise  
25 bedeutend größer ist als die dem Reaktor von außen zugeführte Feststoffmenge. Der (geringere) Anteil an nicht ausfallendem Feststoff wird zusammen mit dem ersten Gas bzw. Gasgemisch aus der Wirbelmischkammer ausgetragen. Die Verweilzeit des Feststoffs in dem Reaktor kann durch die Wahl von Höhe und Querschnittsfläche der Ringwirbelschicht in weiten Grenzen verändert und  
30 der angestrebten Wärmebehandlung angepasst werden. Aufgrund der hohen

Feststoffbeladung einerseits und des guten Stoff- und Wärmeaustauschs andererseits ergeben sich oberhalb des Mündungsbereiches des Zentralrohrs hervorragende Bedingungen für eine praktisch vollständige Verbrennung des in den Reaktor eingebrachten Brennstoffs. So kann beispielsweise eine praktisch vollständige Verbrennung von Erdgas in der Nähe der Zündtemperatur und/oder bei geringem Sauerstoffüberschuss durchgeführt werden, ohne dass lokale Temperaturspitzen entstehen. Der mit dem Gasstrom aus dem Reaktor ausgetragene Anteil an Feststoff wird dem Reaktor vollständig oder zumindest teilweise wieder zurückgeführt, wobei die Rückführung zweckmäßigerweise in die stationäre Wirbelschicht erfolgt. Der auf diese Weise in die Ringwirbelschicht zurückgeführte Feststoffmassenstrom liegt normalerweise in der gleichen Größenordnung wie der dem Reaktor von außen zugeführte Feststoffmassenstrom. Abgesehen von der hervorragenden Energieausnutzung besteht ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Möglichkeit, durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeiten des ersten Gases bzw. Gasgemisches und des Fluidisierungsgases den Energietransfer des Verfahrens und den Stoffdurchsatz schnell, einfach und zuverlässig den Anforderungen anzupassen.

Um einen besonders effektiven Wärmeaustausch in der Wirbelmischkammer und eine ausreichende Verweilzeit in dem Reaktor sicherzustellen, werden die Gasgeschwindigkeiten des ersten Gasgemisches und des Fluidisierungsgases für das Wirbelbett vorzugsweise derart eingestellt, dass die dimensionslose Partikel-Froude-Zahlen ( $Fr_p$ ) in dem Zentralrohr 1,15 bis 20, in der Ringwirbelschicht 0,115 bis 1,15 und/oder in der Wirbelmischkammer 0,37 bis 3,7 betragen. Dabei sind die Partikel-Froude-Zahlen jeweils nach der folgenden Gleichung definiert:

$$Fr_p = \frac{u}{\sqrt{\frac{(\rho_s - \rho_f)}{\rho_f} * d_p * g}}$$

mit

$u$  = effektive Geschwindigkeit der Gasströmung in m/s

$\rho_s$  = Dichte eines Feststoffpartikels in  $\text{kg/m}^3$

5  $\rho_f$  = effektive Dichte des Fluidisierungsgases in  $\text{kg/m}^3$

$d_p$  = mittlerer Durchmesser der beim Reaktorbetrieb vorliegenden Partikel des Reaktorinventars (bzw. der sich bildenden Teilchen) in m

$g$  = Gravitationskonstante in  $\text{m/s}^2$ .

10 Bei der Anwendung dieser Gleichung gilt zu berücksichtigen, dass  $d_p$  nicht den mittleren Durchmesser ( $d_{50}$ ) des eingesetzten Materials bezeichnet, sondern den mittleren Durchmesser des sich während des Betriebs des Reaktors bildenden Reaktorinventars, welcher von dem mittleren Durchmesser des eingesetzten Materials (Primärteilchen) signifikant in beide Richtungen abweichen kann.

15 Auch aus sehr feinkörnigem Material mit einem mittleren Durchmesser von bspw. 3 bis 10  $\mu\text{m}$  können sich bspw. während der Wärmebehandlung Teilchen (Sekundärteilchen) mit einem mittleren Durchmesser von 20 bis 30  $\mu\text{m}$  bilden. Andererseits zerfallen manche Materialien, bspw. Erze, während der Wärmebehandlung.

20

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, den Füllstand an Feststoff in dem Reaktor so einzustellen, dass sich die Ringwirbelschicht bspw. zumindest teilweise um einige Zentimeter über das obere Mündungsende des Zentralrohrs hinaus erstreckt und somit ständig Feststoff in das erste Gas oder Gasgemisch eingetragen und von dem Gasstrom zu der oberhalb des Mündungsbereichs des Zentralrohres befindlichen Wirbelmischkammer mitgeführt wird. Auf diese Weise wird eine besonders hohe Feststoffbeladung der Suspension oberhalb des Mündungsbereiches des Zentralrohrs erreicht, die z.B. eine vollständige Verbrennung unter schwierigen Bedingungen erlaubt.

30

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können alle Arten von Metallhydroxid oder Metallkarbonat einer effektiven Wärmebehandlung ausgesetzt werden, um insbesondere Metalloxide herzustellen. Das Verfahren ist zur Herstellung von Aluminiumoxid durch Kalzinierung von Aluminiumhydroxid besonders geeignet. Das verwendete Aluminiumhydroxid weist dabei eine feine Körnung (ca. 100 µm) auf, wobei allgemein die Korngröße zumindest des größten Anteils der Metallhydroxid oder Metallkarbonat enthaltenden Feststoffe kleiner als 5 mm ist. Das Verfahren ist ebenso zur Kalzinierung von Dolomit oder Kalziumkarbonat geeignet.

In einer bevorzugten Ausführung der vorliegenden Erfindung wird dem Reaktor vorgewärmtes sauerstoffhaltiges Gas durch das Zentralrohr zugeführt, das den gesamten oder zumindest einen sehr hohen Anteil der gesamten Verbrennungsluft ausmacht. Dadurch wird eine ausreichende Zufuhr von Sauerstoff in die Wirbelmischkammer des Reaktors sichergestellt, in der eine Innenverbrennung die für die Reaktion in dem Reaktor notwendige Wärmeenergie liefert.

Die Erzeugung der für den Reaktorbetrieb notwendigen Wärmemenge kann auf jede dem Fachmann zu diesem Zweck bekannte Weise erfolgen. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, gasförmigen und/oder flüssigen Brennstoff durch das Zentralrohr in den Reaktor einzuleiten, der oberhalb des Zentralrohres in der Wirbelmischkammer des Reaktors verbrennt. Insbesondere bei einer Zuführung von gasförmigem Brennstoff, bspw. Erdgas, findet aufgrund der starken Turbulenzen im Zentralrohr eine Vormischung des gasförmigen Brennstoffs mit dem sauerstoffhaltigen Gas statt, wobei die Zündung und Verbrennung dann in der Wirbelmischkammer erfolgt. Eine solche Innenverbrennung führt zu einem besonders effektiven Wärmeaustausch zwischen den von dem Gasstrom mitgerissenen heißen Partikeln der stationären Ringwirbelschicht und den Prozessgasen. Um eine vorzeitige Zündung des Brennstoffs noch in dem Zentralrohr zu vermeiden, wird der gasförmige oder flüssige Brennstoff im Bereich der Aus-

trittsöffnung (oberer Mündungsbereich) des Zentralrohres zugeführt. Dazu kann bspw. eine im Zentralrohr angeordnete Lanze zur Brennstoffzufuhr dienen. Die Reaktortemperatur kann einfach durch Variation des gasförmigen und/oder flüssigen Brennstoffstromes geregelt werden.

5

Alternativ oder zusätzlich können auch fester, flüssiger oder gasförmiger Brennstoff, bspw. Kohle oder flüssige Kohlenwasserstoffe, über eine entsprechende Zuleitung direkt in den Reaktor eingebracht werden. In diesem Fall bietet es sich an, die Temperatur im Reaktor bspw. durch Variation der zugeführten Luftmenge zu regeln. Eine besonders bevorzugte Variante der vorliegenden Erfindung sieht vor, als Gas zur Fluidisierung der Ringwirbelschicht gasförmigen Brennstoff und/oder Luft in den unteren Bereich der Ringwirbelschicht des Reaktors einzuleiten. Anstelle von Luft können zur Fluidisierung selbstverständlich auch alle anderen dem Fachmann zu diesem Zweck bekannten Gase bzw. Gasgemische verwendet werden können. Interessanter Weise hat sich herausgestellt, dass als Fluidisierungsgas auch ausschließlich gasförmiger Brennstoff verwendet werden kann, der durch die Ringwirbelschicht hindurchtritt und in der Wirbelmischkammer mit der vorgewärmten Verbrennungsluft zusammentrifft. Dort herrschen dann ideale Bedingungen für eine optimale Verbrennung.

10

15

20

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, den Reaktor bei einem Druck von 0.8 bis 10 bar und besonders bevorzugt bei Atmosphärendruck zu betreiben.

25

30

Dem Reaktor können eine oder mehrere Vorwärmstufen vorgeschaltet sein, in denen der Metallhydroxid oder Metallkarbonat enthaltende Feststoff vor der Wärmebehandlung in dem Reaktor suspendiert, getrocknet, vorgewärmt und/oder teilkalziniert wird, wobei zumindest ein Teil dessen Feuchtigkeitsgehaltes entfernt wird. Vorzugsweise sind dem Reaktor zwei Vorwärmstufen, jeweils bestehend aus einem Wärmeaustauscher und einem nachgeschalteten Abscheider, vorgeschaltet, wobei das Material in dem ersten Wärmeaustauscher



durch Abgas aus dem zweiten Wärmeaustauscher und das Material in dem zweiten Wärmeaustauscher durch Abgas aus dem Reaktor aufgewärmt wird. Beide Wärmetauscher sind vorzugsweise Suspensionswärmetauscher. Auf diese Weise wird der Gesamtenergiebedarf des Prozesses weiter reduziert.

5

Als Wärmetauscher kann erfindungsgemäß ein Ringwirbelschicht-Wärmetauscher mit einer stationären Wirbelschicht und einer Wirbelmischkammer verwendet werden, bei dem die Wärme- und Energieausnutzung besonders gut ist. Außerdem wird dadurch eine starke mechanische Beanspruchung des vorzuwärmenden Feststoffs vermieden, die bei den herkömmlicherweise zur Vorwärmung verwendeten Venturitrocknern in den Venturiwirbelschichten der Venturidüse aufgrund von starken Turbulenzen in der kegelförmigen Erweiterung auftritt und zu Kornzerfall und Bildung von unerwünschtem Feinkorn führen kann. Bei der erfindungsgemäßen Anwendung von Ringwirbelschicht-Wärmetauschern als Trockner bzw. Vorwärmer erfolgt die Wärmezufuhr durch Abgas aus dem Reaktor, das bspw. über eine Zentraldüse (Zentralrohr) zugeführt wird. Dieses Prinzip ist identisch zu dem erfindungsgemäßen Reaktor mit Ringwirbelschicht und Wirbelmischkammer. Der Feststoff wird seitlich in die Ringwirbelschicht eingebracht, getrocknet und vorgewärmt, bevor der Feststoff zur Zentraldüse gelangt. In der Ringwirbelschicht wird der Feststoff mit einer Partikel-Froude-Zahl  $Fr_p$  von etwa 0,8 mit Luft fluidisiert, wodurch die mechanische Beanspruchung wegen der um einen Faktor von etwa 10 bis 20 geringeren Geschwindigkeiten gegenüber der Venturikehle der Venturiwirbelschicht wesentlich geringer ist. In Venturidüsen müssen zum Vergleich dagegen Partikel-Froude-Zahlen  $Fr_p$  von 15 bis 20 eingestellt werden, damit der Feststoff nicht durch die Venturikehle fällt. In der Zentraldüse können erfindungsgemäß Partikel-Froude-Zahlen  $Fr_p$  von etwa 5 bis 10 eingestellt werden, während die Partikel-Froude-Zahl  $Fr_p$  in der Wirbelmischkammer etwa 3 beträgt.

10

15

20

25

Zur Kühlung des erfindungsgemäßen Ringwirbelschichtreaktors und/oder Ringwirbelschicht-Wärmetauschers kann Wasser direkt in oder auf die Ringwirbelschicht gespritzt werden. Dies ist wesentlich einfacher als bei Reaktoren oder Trocknern mit einer Venturi-Wirbelschicht, bei denen das Wasser in der Regel  
5 mittels Zweistoffdüsen zerstäubt werden muss, um kleine Wassertröpfchen herzustellen, die innerhalb des Behälters verdampfen können. Außerdem ist bei der herkömmlichen Methode ein Hilfsmittel wie Dampf zur Zerstäubung des Wassers nötig.

Ein Anteil zwischen 0 und 100% des in dem Abgas des Reaktors mitgeführten Produkts wird nach der Wärmebehandlung über einen Abscheider in einen vorzugsweise wirbelgasbetriebenen Mischbehälter ausgeführt und dort insbesondere zur Einstellung der Qualität des Produkts und zur Kühlung des heißen Metalloxids mit teilkalziniertem Feststoff, insbesondere Metallhydroxid, gemischt.  
15 Vorzugsweise wird zumindest ein Teil des Produkts wieder über eine Feststoffrückführleitung wieder in die Ringwirbelschicht des Reaktors zurückgeführt. Ein wesentlicher Vorteil dieser Feststoffrückführung liegt darin, dass die Feststoffbeladung der Suspension in dem Bereich der Wirbelmischkammer gezielt auf die Anforderungen des Prozesses eingestellt werden, ja sogar während des Betriebs nach Bedarf geändert werden kann.  
20

In Weiterbildung dieses Erfindungsgedankens wird hierzu der Druckverlust zwischen dem Zentralrohr und der Austrittsleitung aus dem Reaktor gemessen und durch Variation der zurückgeführten Feststoffmenge geregelt. Als besonders  
25 vorteilhaft hat sich dazu ein fluidisierter Zwischenbehälter mit nachgeschaltetem Dosierorgan, beispielsweise einer drehzahlvariablen Zellenrundschleuse oder einem Walzendrehschieber, erwiesen. Die Feststoffrückführung trägt auf einfache Weise dazu bei, die Verfahrensbedingungen in dem Reaktor konstant zu halten und/oder die mittlere Verweildauer des Feststoffs in dem Reaktor zu  
30 verlängern.

Das Produkt oder Produktgemisch wird gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren nach der Wärmebehandlung in dem Reaktor aus dem Mischbehälter und/oder direkt aus dem Abscheider einem Kühlsystem zugeführt, welches insbesondere eine Anordnung von mehreren nacheinandergeschalteten Kühlstufen bildet. Eine solche Kühlstufe kann aus direkten und/oder indirekten Wärmetauschern, bspw. Kühlzyklonen oder Wirbelschichtkühlern, gebildet werden.

Zur verbesserten Energieausnutzung ist vorgesehen, dass das in einer Kühlstufe zur Kühlung eingesetzte und dabei erwärmte Gas einer vorgeschalteten Kühlstufe, dem Reaktor und/oder einer Vorwärmstufe zugeführt wird. Es ist denkbar, das Gas kaskadenartig beginnend bei der letzten Kühlstufe, in der das zu kühlende Produkt bereits durch vorhergehende Kühlstufen vorgekühlt ist, durch mehrere oder alle vorhergehenden Kühlstufen zu führen. Da das Produkt in den vorhergehenden Kühlstufen jeweils noch wärmer ist, wird es in jeder der Kühlstufen weiter gekühlt und das zur Kühlung verwendete Gas weiter erwärmt. Schließlich kann das erwärmte Gas dann dem Reaktor vorzugsweise durch das Zentralrohr und/oder einer Vorwärmstufe zugeführt werden. Eine besonders gute Wärmerückgewinnung lässt sich bei der Kühlung des Metalloxids erreichen, wenn in Wirbelschichtkühlern häufig eingesetzte Kreuzstrom-Wärmetauscher als indirekte Wärmetauscher durch direkte Wärmestromtauscher ersetzt werden, so dass es zu einem vorzugsweise mehrstufigen direkten Kontakt zwischen zu kühlendem Metalloxid und vorzuwärmender Verbrennungsluft kommt.

Eine erfindungsgemäße Anlage, welche insbesondere zur Durchführung des zuvor beschriebenen Verfahrens geeignet ist, weist zur Herstellung von Metalloxid aus Metallverbindungen, wie Metallhydroxid oder Metallkarbonat, einen als Wirbelschichtreaktor ausgebildeten Reaktor auf, in dem die Metallverbindung

durch Verbrennen von Brennstoff erhitzt und Metalloxid erzeugt wird. In dem Reaktor ist ein Gaszuführungssystem vorgesehen, welches derart ausgebildet ist, dass durch das Gaszuführungssystem strömendes Gas Feststoff aus einer stationären Ringwirbelschicht, die das Gaszuführungssystem wenigstens teilweise umgibt, in die Wirbelmischkammer mitreißt. Vorzugsweise erstreckt sich dieses Gaszuführungssystem bis in die Wirbelmischkammer. Es ist jedoch auch möglich, das Gaszuführungssystem unterhalb der Oberfläche der Ringwirbelschicht enden zu lassen. Das Gas wird dann bspw. über seitliche Öffnungen in die Ringwirbelschicht eingebracht, wobei es aufgrund seiner Strömungsgeschwindigkeit Feststoff aus der Ringwirbelschicht in die Wirbelmischkammer mitreißt.

Erfindungsgemäß weist das Gaszuführungssystem ein sich vom unteren Bereich des Reaktors im Wesentlichen vertikal nach oben vorzugsweise bis in die Wirbelmischkammer des Reaktors erstreckendes Gaszuführrohr (Zentralrohr) auf, welches wenigstens teilweise von einer Kammer umgeben ist, in der die stationäre Ringwirbelschicht ausgebildet ist. Das Zentralrohr kann an seiner Austrittsöffnung als Düse ausgebildet sein und eine oder mehrere verteilt angeordnete Öffnungen in seiner Mantelfläche aufweisen, so dass während des Reaktorbetriebs ständig Feststoff über die Öffnungen in das Zentralrohr gelangt und mit dem ersten Gas oder Gasgemisch durch das Zentralrohr bis in die Wirbelmischkammer mitgeführt wird. Selbstverständlich können in dem Reaktor auch zwei oder mehr Zentralrohre mit unterschiedlichen oder gleichen Ausmaßen vorgesehen sein. Vorzugsweise ist jedoch wenigstens eines der Zentralrohre, bezogen auf die Querschnittsfläche des Reaktors, in etwa mittig angeordnet.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist dem Reaktor ein Abscheider, insbesondere ein Zyklon, zur Abtrennung von Feststoffen nachgeschaltet, wobei der Abscheider eine zu der Ringwirbelschicht des Reaktors und/oder eine zu einem Mischbehälter führende Feststoffleitung aufweist.

Um eine zuverlässige Fluidisierung des Feststoffes und die Ausbildung einer stationären Wirbelschicht zu ermöglichen, ist in der ringförmigen Kammer des Reaktors ein Gasverteiler vorgesehen, welcher die Kammer in eine obere Ring-  
5 wirbelschicht und eine untere Gasverteilerkammer unterteilt, wobei die Gasverteilerkammer mit einer Zufuhrleitung für Fluidisierungsgas und/oder gasförmigen Brennstoff verbunden ist. Anstelle der Gasverteilerkammer kann auch ein aus Rohren und/oder Düsen aufgebauter Gasverteiler vorgesehen sein, wobei je-  
10 weils ein Teil der Düsen an eine Gaszufuhr für Fluidisierungsgas und ein anderer Teil der Düsen an eine davon getrennte Gaszufuhr von gasförmigem Brennstoff angeschlossen sein kann.

Ferner kann der Reaktor erfindungsgemäß eine zu dem Zentralrohr führende Zufuhrleitung für gasförmigen und/oder flüssigen Brennstoff sowie eine in die  
15 ringförmige Kammer oder die Wirbelmischkammer führende Zufuhrleitung für gasförmigen, flüssigen und/oder festen Brennstoff aufweisen. Insbesondere hat es sich für eine kontrollierte Brennstoffzufuhr als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn in dem Gaszuführungssystem, insbesondere dem Zentralrohr, eine Lanze zur Zufuhr von gasförmigem und/oder flüssigem Brennstoff angeordnet ist, wel-  
20 che sich bis in den Bereich der Austrittsöffnung des Gaszuführungssystems erstreckt, insbesondere bis in den oberen Mündungsbereich des Zentralrohres.

Um eine besonders effektive und schonende Vorwärmung des Edukts zu erreichen, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, als Vorwärmstufe eine Ringwirbel-  
25 schicht-Wärmestufe mit einer Kammer für eine stationäre Ringwirbelschicht und einer Wirbelmischkammer vorzusehen.

Ferner ist dem Reaktor ein vorzugsweise wirbelgasbetriebener Mischbehälter zur Mischung des Produkts mit teilkalziniertem Feststoff, der über eine Fest-  
30 stoffzufuhrleitung von einer Vorwärmstufe zugeleitetet wird, nachgeschaltet.

Daran schließt sich erfindungsgemäß ein Kühlsystem bestehend aus direkten und/oder indirekten Kühlstufen, insbesondere Kühlzyklonen und/oder Wirbelkühlern, an. Bei den direkten Kühlstufen tritt das Kühlmedium mit dem zu kühlenden Produkt unmittelbar in Kontakt. Dabei können auch während des Kühlprozesses noch gewünschte Reaktionen, bspw. Produktveredelungen, durchgeführt werden. Zudem ist die Kühlwirkung bei direkten Kühlstufen besonders gut. Bei indirekten Kühlstufen findet die Kühlung mittels eines durch eine Kühlschlange strömenden Kühlmediums statt. Um das bei der Kühlung erwärmte Gas auch in dem Prozess selbst verwerten zu können, weist eine Kühlstufe mindestens eine in eine Vorwärmstufe, in die Wirbelmischkammer, in die Gasverteilerkammer und/oder in die Brennkammer führende Zufuhrleitung für in der Kühlstufe erwärmtes Gas (Verbrennungsluft) auf.

In der Ringwirbelschicht und/oder der Wirbelmischkammer des Reaktors können erfindungsgemäß Einrichtungen zum Umlenken der Feststoff- und/oder Fluidströme vorgesehen sein. So ist es bspw. möglich, ein ringförmiges Wehr, dessen Durchmesser zwischen dem des Zentralrohrs und dem der Reaktorwand liegt, derart in der Ringwirbelschicht zu positionieren, dass die Oberkante des Wehrs über das sich im Betrieb einstellende Feststoffniveau ragt, während die Unterkante des Wehrs im Abstand zu dem Gasverteiler oder dgl. angeordnet ist. Feststoffe, die in der Nähe der Reaktorwand aus der Wirbelmischkammer ausregnen, müssen so zunächst das Wehr an dessen Unterkante passieren, bevor sie von der Gasströmung des Zentralrohrs wieder in die Wirbelmischkammer mitgerissen werden können. Auf diese Weise wird ein Feststoffaustausch in der Ringwirbelschicht erzwungen, so dass sich eine gleichmäßigere Verweilzeit des Feststoffs in der Ringwirbelschicht einstellt.

Weiterbildungen, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich auch aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen und

der Zeichnungen. Dabei bilden alle beschriebenen und/oder bildlich dargestellten Merkmale für sich oder in beliebiger Kombination den Gegenstand der Erfindung, unabhängig von ihrer Zusammenfassung in den Ansprüchen oder deren Rückbeziehung.

5

### Kurzbeschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 zeigt ein Prozessdiagramm eines Verfahrens und einer Anlage gemäß eines ersten Ausführungsbeispiels der vorliegenden Erfindung;

10

Fig. 2 zeigt einen Wirbelschichtreaktor gemäß dem ersten Ausführungsbeispiel;

Fig. 3 zeigt ein Prozessdiagramm eines Verfahrens und einer Anlage gemäß eines zweiten Ausführungsbeispiels der vorliegenden Erfindung.

15

Fig. 4 zeigt einen Wirbelschichtreaktor gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel;

20

Fig. 5 zeigt ein erfindungsgemäßes System aus zwei Vorwärmstufen.

### Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

Die in Fig. 1 dargestellte Anlage weist zur Kalzinierung von Metallhydroxyd oder Metallkarbonat einen bspw. zylindrischen Reaktor 25 mit einem in etwa koaxial mit der Längsachse des Reaktors 25 angeordneten Zentralrohr 26 auf, welches sich vom Boden des Reaktors 25 aus im Wesentlichen vertikal nach oben erstreckt. Im Bereich des Bodens des Reaktors 25 ist ein ringförmiger Gasverteiler 29 vorgesehen, in den Zufuhrleitungen 21 und 28 münden. In dem vertikal oberen Bereich des Reaktors 25, der eine Wirbelmischkammer 20 bildet, ist eine

25

30

Austrittsleitung 33 angeordnet, die in einen als Zyklon ausgebildeten Abscheider 34 mündet.

5 Wird nun Feststoff über die Feststoffleitung 19 in den Reaktor 25 eingebracht, bildet sich auf dem Gasverteiler 29 eine das Zentralrohr 26 ringförmig umgebende Schicht aus, die als Ringwirbelschicht 27 bezeichnet wird. Durch die Zufuhrleitung 21, 28 eingeleitetes Fluidisierungsgas strömt durch den Gasverteiler 29 und fluidisiert die Ringwirbelschicht 27, so dass sich ein stationäres Wirbelbett ausbildet. Die Geschwindigkeit der dem Reaktor 25 zugeführten Gase wird dabei so eingestellt, dass die Partikel-Froude-Zahl in der Ringwirbelschicht 27 etwa zwischen 0,15 und 0,35 liegt. Da nur eine relativ kleine Menge an Fluidisierungsluft benötigt wird, ist es nicht unbedingt erforderlich, die als Fluidisierungsgas verwendete Luft vorzuwärmen.

15 Durch die Zufuhr von weiterem Feststoff in die Ringwirbelschicht 27 steigt das Feststoff-Niveau in dem Reaktor 25 so weit an, dass Feststoff an die Mündung des Zentralrohres 26 gelangt. Durch das Zentralrohr 26 wird gleichzeitig ein sauerstoffhaltiges Gas oder Gasgemisch als Verbrennungsluft in den Reaktor 25 eingeleitet, das den für die Verbrennung von gasförmigen, flüssigen oder festen Brennstoffen in der Wirbelmischkammer 20 notwendigen Sauerstoffgehalt liefert. Die Geschwindigkeit des dem Reaktor 25 durch das Zentralrohr 26 zugeführten Gases wird vorzugsweise so eingestellt, dass die Partikel-Froude-Zahl in dem Zentralrohr 26 etwa zwischen 7 und 11 und in der Wirbelmischkammer 20 etwa zwischen 1,5 und 3 liegt.

25 Aufgrund einer Überhöhung des Feststoff-Niveaus der Ringwirbelschicht 27 gegenüber der Oberkante des Zentralrohres 26 läuft Feststoff über diese Kante in das Zentralrohr 26 über. Die Oberkante des Zentralrohres 26 kann hierbei gerade oder anders geformt, bspw. gezackt, sein oder seitliche Öffnungen in der Mantelfläche aufweisen. Aufgrund der hohen Gasgeschwindigkeiten reißt das

30



durch das Zentralrohr 26 strömende Gas beim Passieren der Mündung des Zentralrohres Feststoff aus der stationären Ringwirbelschicht 27 in die Wirbelmischkammer 20 mit, wodurch sich eine intensiv durchmischte Suspension ausbildet. Durch den intensiven Stoff- und Wärmeaustausch zwischen dem Gasstrom und dem Feststoff in der Wirbelmischkammer 20 wird der vorher kältere Feststoff durch die Innenverbrennung in der Wirbelmischkammer 20 besonders gut erwärmt.

Infolge der Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit durch die Expansion des Gasstrahls in der Wirbelmischkammer 20 und/oder durch Auftreffen auf eine der Reaktorwände verlieren die mitgerissenen Feststoffe rasch an Geschwindigkeit und fallen teilweise wieder in die Ringwirbelschicht 27 zurück. Dabei stellt sich zwischen den Reaktorbereichen der stationären Ringwirbelschicht 27 und der Wirbelmischkammer 20 eine Feststoffkreislaufströmung ein. Aufgrund dieser Feststoffkreislaufströmung zirkuliert der zu behandelnde Feststoff besonders lange in dem Reaktor 25, wobei gleichzeitig die sehr gute Wärmeübertragung in der Wirbelmischkammer 20 ausgenutzt werden kann. Dies gewährleistet eine weitgehend vollständige Kalzinierung der Metallsalze.

Bevor der Feststoff zur Wärmebehandlung (Kalzinierung) in den Reaktor 25 gelangt, wird das Edukt Metallhydroxid bzw. Metallkarbonat über eine Förderschnecke 1 in einen als Wärmetauscher dienenden Venturivorwärmer 3 eingebracht, der zu einer ersten Vorwärmstufe A gehört. In dem Venturivorwärmer 3 kommt der feinkörnige Feststoff mit einer Korngröße, die im wesentlichen weniger als 5 mm beträgt, in direkten Kontakt mit heißem Gas, so dass es zu einer Trocknung und Vorwärmung des Feststoffes kommt. Dazu wird dem Venturivorwärmer 3 der ersten Vorwärmstufe A durch eine Abgasleitung 2 ein heißes Gasgemisch (Abgas) mit Temperaturen im Bereich von 200 bis 500 °C zugeleitet, das den feinkörnigen Feststoff über eine Feststoffleitung 5 in eine als Abscheider 6 ausgebildete Filtereinrichtung, beispielsweise ein Schlauch- oder

Elektrofilter, transportiert. Dort wird das Abgas von dem Feststoff getrennt und das Abgas zieht in der Abgasleitung 7 beispielsweise über einen Kamin ab.

Der teilweise kalzinierte Feststoff gelangt in der Feststoffleitung 8 zu dem Venturivorwärmer 4 einer zweiten Vorwärmestufe B. In diesem Venturivorwärmer 4 kommt der bereits teilkalzinierte Feststoff in direkten Kontakt mit heißem Abgas mit Temperaturen von 650 bis 1150 °C, das über eine Abgasleitung 16 in den Venturivorwärmer 4 geleitet wird. Aus diesem Venturivorwärmer 4 wird der teilkalzinierte Feststoff zusammen mit dem heißen Abgas durch die Feststoffleitung 17 in einen als Abscheider dienenden Abscheidezyklon 18 geführt, dessen Abgas durch die Abgasleitung 2 in den Venturivorwärmer 3 der ersten Wärmestufe A geleitet wird.

Die in dem Zyklon 18 abgetrennten Feststoffe gelangen über eine Feststoffleitung 19 in die Ringwirbelschicht 27 des Wirbelschichtreaktor 25, in welchem Temperaturen von 650 bis 1150 °C, zumeist etwa 800 bis 1000 °C, herrschen. Zusätzlich wird gasförmiger Brennstoff durch die Brennstoffleitung 21 in eine unterhalb des Gasverteilers 29 ausgebildete Gasverteilerkammer 24 herangeführt und durch den Gasverteiler 29 in den unteren Bereich des Wirbelbettes 27 eingeleitet. Der gasförmige Brennstoff kann in der Gasverteilerkammer 24 mit der über die Zufuhrleitung 28 zugeführte Fluidisierungsluft vermischt und beispielsweise über Düsen oder Öffnungen des Gasverteilers 29 in die stationäre Ringwirbelschicht 27 eingeführt werden. Alternativ können an die Brennstoffleitung 21 angeschlossene Düsen in dem Gasverteiler 29 vorgesehen sein, durch die der Brennstoff direkt in die stationäre Ringwirbelschicht eingeführt wird.

Fig. 2 zeigt eine Variante der Brennstoffzuführung in die stationäre Ringwirbelschicht 27 des Reaktors 25, bei der gasförmiger Brennstoff über die Brennstoffleitung 21 in die durch den Gasverteiler 29 abgeteilte Gasverteilerkammer 24 eingeführt wird. Der gasförmige Brennstoff kann in dieser Variante zur Fluidisie-

5 rung der stationären Ringwirbelschicht 27 verwendet werden und die über Zufuhrleitung 28 zugeführte Fluidisierungsluft vollständig ersetzen. Über die Brennstoffleitung 21 kann auch ein Gemisch aus gasförmigem Brennstoff und Fluidisierungsluft zugeführt werden, so dass der gasförmige Brennstoff die Fluidisierungsluft nur teilweise ersetzt. Der gasförmige Brennstoff gelangt durch die stationäre Ringwirbelschicht 27 in die Wirbelmischkammer 20, in der die Verbrennung zur Erzeugung der für die Reaktion erforderlichen Wärme stattfindet.

10 Das heiße Abgas des Reaktors 25, welches Metalloxid-Produkt mit sich führt, gelangt durch eine Austrittsleitung 33 in einen als Rückführzyklon ausgebildeten Abscheider 34, dessen Abgas über die Abgasleitung 16 dem Venturivorwärmer 4 der zweiten Vorwärmstufe B zugeleitet wird. Ein Teil der dort abgeschiedenen heißen Feststoffe wird über die Feststoffrückführleitung 15a zurück in die Ringwirbelschicht 27 des Reaktors 25 geführt. Der andere Teil des heißen Feststoffes gelangt durch die Produktzufuhrleitung 15 zunächst in einen Mischbehälter 14, dem durch eine Zufuhrleitung 35 Wirbelgas zugeführt wird. Es ist vorgesehen, einen Teil des vorgewärmten teilkalzinierten Feststoffs durch eine an der Feststoffleitung 8 angreifende Feststoffleitung 13 in den Mischbehälter 14 abzu-  
20 zweigen, in dem der teilkalzinierte Feststoff aus der Feststoffleitung 13 durch das heiße Metalloxid aus der Produktzufuhrleitung 15 aufgeheizt und kalziniert wird. Diese Mischung von Produkt und teilkalziniertem Feststoff dient der Einstellung der Qualität des Produkts und der Kühlung von heißem Metalloxid.

25 Die Kühlung des im Mischbehälter 14 erzeugten Produktgemisches erfolgt in einem nachgeschalteten Kühlsystem 40, zu dem vier aufeinanderfolgende Kühlstufen D, E, F und G gehören. Bei den Kühlstufen D, E und F handelt es sich um drei identische, nacheinander geschaltete Kühlzyklone 42, zu denen jeweils pneumatische Förderleitungen 41 gehören, in welchen das Metalloxid mit je-  
30 weils kälterer Luft aufwärts zu dem entsprechenden Kühlzyklon 42 gefördert

wird. Dazu wird das heiße Metalloxid aus dem Mischbehälter 14 durch eine Feststoffleitung 45 in die pneumatische Förderleitung 41 der ersten direkten Kühlstufe D eingeleitet und in den Kühlzyklon 42 der ersten Kühlstufe D eingebracht. Vom unteren Ende des Kühlzyklons 42 fließt das Metalloxid durch die Feststoffleitung 46 zum unteren Ende pneumatischen Förderleitung 41 der zweiten direkten Kühlstufe E. Entsprechendes gilt für die dritte direkte Kühlstufe F, aus der das Metalloxid durch die Feststoffleitung 46 in den als Wirbelschichtkühler 47 ausgebildeten Schlusskühler der Kühlstufe G gelangt.

Die Gasführung in den direkten Kühlstufen D, E und F ist Folgende: Ein Gebläse 50 drückt Umgebungsluft in die pneumatische Förderleitung 41 der letzten direkten Kühlstufe F bis in den Kühlzyklon 42. Aus dem Kühlzyklon 42 jeder Kühlstufe F und E gelangt diese Luft durch eine Luftleitung 51 jeweils zum Fuß der pneumatischen Förderleitungen 41 der vorgehenden Kühlstufen E und D und wird dann über eine Luftzufuhrleitung 31 als vorgewärmte Verbrennungsluft über das Zentralrohr 26 in den Reaktor 25 geleitet.

Der Schlusskühler ist als Wirbelschichtkühler 47 ausgestaltet, welcher von einer Kühlschlange 55 durchzogen ist und vertikale Wehre 56, 57 aufweist, an denen das zu kühlende Produkt gestaut wird und jeweils eine Wirbelschicht ausbildet, wobei das zu kühlende Metalloxid über die Wehre 56, 57 in die jeweils nächste Wirbelschicht überfließt. Fluidisierungsluft wird durch eine Luftzufuhrleitung 59 in die jeweiligen stationären Wirbelschichten des Wirbelschichtkühlers 47 eingeleitet. In dem Wirbelschichtkühler 47 erwärmte Abluft gelangt durch eine Abluftleitung 60 in die pneumatische Förderleitung 41 der Kühlstufe F. Das gekühlte Metalloxid verlässt den Schlusskühler 47 über die Austragsleitung 63. Durch die Kühlschlange 55 fließt üblicherweise Wasser als Kühlmedium.

Die Temperaturen in dem Kühlzyklon 42 der ersten Kühlstufe D liegen typischerweise in dem Bereich von 450 bis 850 °C, vorzugsweise zwischen 500 und

720 °C. Im Zyklon 42 der nachfolgenden Kühlstufe E betragen die Temperaturen üblicherweise 200 bis 600 °C und werden bis zum Austrag des fertigen Produkts bis auf etwa 70 °C abgekühlt.

5 Die in Fig. 3 dargestellte Anlage und das damit verbundene Verfahren entsprechen im Wesentlichen dem in Fig. 1 beschriebenen System. Auf eine Beschreibung identischer Anlagenteile, die auch mit denselben Bezugszeichen versehen sind, wird nachfolgend verzichtet.

10 Der wesentliche Unterschied zu der zuvor beschriebenen Anlage gemäß Fig. 1 liegt in der Brennstoffzuführung zu dem Reaktor 25. Der Reaktor 25 ist wiederum so aufgebaut, dass in seinem unteren Bereich eine stationäre Ringwirbelschicht 27 ausgebildet ist, über der sich eine Wirbelmischkammer 20 erstreckt. Von dem unteren Bereich des Reaktors 25 führt ein Zentralrohr 26 durch die  
15 stationäre Ringwirbelschicht 27 bis in den Bereich der Wirbelmischkammer 20. Durch dieses Zentralrohr 26 wird vorzugsweise in dem Kühlsystem 40 vorgewärmte Verbrennungsluft über die Luftzufuhrleitung 31 direkt in die Wirbelmischkammer 20 des Reaktors 25 eingeleitet, die typischerweise bereits auf  
20 Temperaturen zwischen 450 und 850 °C aufgeheizt ist. Die Brennstoffzuführung findet in dieser Variante auch durch das Zentralrohr 26 statt, wobei der Brennstoff dem Zentralrohr 26 im Bereich der Austrittsöffnung im oberen Mündungsbereich des Zentralrohres 26 zugeführt wird. Dadurch wird erreicht, dass die Verbrennung direkt oberhalb des Zentralrohres 26 in der Wirbelmischkammer 20 einsetzt.

25 Wie Fig. 4 zu entnehmen, ist dazu in dem Zentralrohr 26 eine Lanze 30 zur Zufuhr von flüssigem oder gasförmigen Brennstoff angeordnet. Der Brennstoff wird durch die vorgewärmte Luft aus der Zufuhrleitung 31 nach oben in die Wirbelmischkammer 20 mitgenommen und vermischt sich mit ihr. Dadurch setzt die  
30 Verbrennung in der Wirbelmischkammer 20 direkt oberhalb des nach oben offe-

nen Zentralrohres 26 ein und erzeugt die gewünschte Kalziniertemperatur. Durch die Zufuhrleitung 28 wird die zur Fluidisierung der Ringwirbelschicht 27 benötigte Luft zugeführt.

5 Ferner ist in der Anlage gemäß Fig. 3 die Kühlstufe F mit Kühlzyklon 42 durch eine Kühlstufe H mit einem Wirbelschichtkühler 47 ersetzt, so dass gemäß Fig. 3 zwei Kühlstufen D, E mit Kühlzyklonen 42 und zwei Kühlstufen G, H mit Wirbelschichtkühlern 47 vorgesehen sind.

10 Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahren liegt darin, dass die Vorteile einer stationären Ringwirbelschicht 27 und einer Wirbelmischkammer 20 (zirkulierende Wirbelschicht) optimal ausgenutzt werden und gleichzeitig die durch die Kühlung des Produkts erzeugte Abwärme dem Reaktor zur Energie-  
15 einsparung wieder zugeführt wird. Zudem wird eine kontrollierte Innenverbrennung ermöglicht.

### Beispiel 1 (Herstellung von Aluminiumoxid)

20 In der Anlage gemäß Fig. 1 werden über die Förderschnecke 1 etwa 213.000 kg/h Aluminiumhydroxid mit einer Temperatur von 65 °C und 8,0 Gew.-% Oberflächenfeuchte zugeführt. Das in der ersten Vorwärmstufe A vorbehandelte Aluminiumhydroxid wird zu einem Teil in die Mischkammer 14 und zu sieben Teilen in die zweite Vorwärmstufe B eingebracht. Hinter der zweiten Vorwärmstufe B haben die Feststoffe in der Feststoffleitung 19 eine Temperatur  
25 von 341 °C und sind soweit vorgewärmt, dass etwa 70 % des Hydratwassers abgespalten ist. Als Brennstoff werden dem Wirbelbettreaktor 25 durch die Brennstoffleitung 21 9750 Nm<sup>3</sup>/h kaltes Erdgas in die Ringwirbelschicht 27 zugeführt.

Die Partikel-Froude-Zahlen  $Fr_p$  liegen für diesen Anwendungsfall in der stationäre Ringwirbelschicht bei etwa 0,17, in der Wirbelmischkammer bei etwa 2,96 und in dem Zentralrohr bei etwa 9,9.

- 5 Das aus dem Abscheider 34 ausgeführte Produkt wird in dem Mischbehälter 14 mit dem vorkalzinierten Feststoff aus der ersten Vorwärmstufe A gemischt, wobei ein Produkt mit einer Temperatur von 618 °C erzeugt wird. Dabei werden von dem in der Feststoffleitung 13 herangeführten Hydrat 9.300 kg/h Hydratwasser abgespalten, so dass das verbleibende Gemisch einen Glühverlust von 0,9 Gew.-% hat.
- 10

In der Austragsleitung 63 erhält man 129.000 kg/h Aluminiumoxid mit einer Temperatur von etwa 70 °C. Der spezifische Wärmebedarf des Gesamtprozesses beträgt etwa 2.750 kJ/kg Produkt.

15

Die nachfolgende Tabelle gibt die Temperaturen T und Gasmengen G in verschiedenen Leitungen der Anlage gemäß Fig. 1 an:

Leitung (Bezugszeichen)	2	7	16	21
G (Nm <sup>3</sup> /h)	201.000	223.000	151.000	9.750
T (°C)	341	147	960	25

Leitung (Bezugszeichen)	31	35	50	59
G (Nm <sup>3</sup> /h)	120.000	700	82.400	16.000
T (°C)	496	72	73	73

### Beispiel 2 (Herstellung von Aluminiumoxid)

5 In der Anlage gemäß Fig. 3 werden über die Förderschnecke 1 etwa 102.000 kg/h Aluminiumhydroxid mit einer Temperatur von 65 °C und 7,0 Gew.-% Oberflächenfeuchte zugeführt. Das in der ersten Vorwärmstufe A vor-

10 behandelte Aluminiumhydroxid wird zu einem Teil in die Mischkammer 14 und zu acht Teilen in die zweite Vorwärmstufe B eingebracht. Hinter der zweiten Vorwärmstufe B haben die Feststoffe in der Feststoffleitung 19 eine Temperatur von 343 °C und sind soweit vorgewärmt, dass etwa 72 % des Hydratwassers abgespalten ist. Als Brennstoff werden dem Wirbelbettreaktor 25 durch die Lan-

ze 30 5.027 Nm<sup>3</sup>/h kaltes Erdgas in das Zentralrohr 26 und die Wirbelmisch-

kammer 20 zugeführt.

15 Die Partikel-Froude-Zahlen  $Fr_p$  liegen für diesen Anwendungsfall in der stationäre Ringwirbelschicht bei etwa 0,34, in der Wirbelmischkammer bei etwa 1,54 und in dem Zentralrohr bei etwa 7,9.

20 Das aus dem Abscheider 34 ausgeführte Produkt wird in dem Mischbehälter 14 mit dem vorkalzinierten Feststoff aus der ersten Vorwärmstufe A gemischt, wobei ein Produkt mit einer Temperatur von 689 °C erzeugt wird. Dabei werden von dem in der Feststoffleitung 13 herangeführten Hydrat 3.970 kg/h Hydrat-

wasser abgespalten, so dass das verbleibende Gemisch einen Glühverlust von 0,74 Gew.-% hat.

25 In der Austragsleitung 63 erhält man 68.500 kg/h Aluminiumoxid mit einer Temperatur von etwa 70 °C. Der spezifische Wärmebedarf des Gesamtprozesses beträgt etwa 2.866 kJ/kg Produkt.



Die nachfolgende Tabelle gibt die Temperaturen T und Gasmengen G in verschiedenen Leitungen der Anlage gemäß Fig. 1 an:

Leitung (Bezugszeichen)	2	7	16	30
G (Nm <sup>3</sup> /h)	102.200	111.600	76.900	5.027
T (°C)	343	156	1.000	25

Leitung (Bezugszeichen)	28	31	35	41 (E)
G (Nm <sup>3</sup> /h)	16.800	44.200	500	38.900
T (°C)	274	573	70	392

Leitung (Bezugszeichen)	59 (H)	59 (G)
G (Nm <sup>3</sup> /h)	16.800	16.800
T (°C)	70	70

### Beispiel 3 (Vorwärmung durch Ringwirbelschicht-Wärmestufen)

Gemäß Fig. 5 ist vorgesehen, die beiden Venturivorwärmer 3, 4 der ersten und zweiten Vorwärmstufe A, B durch Ringwirbelschicht-Wärmestufen 70, 71 mit einer Kammer für eine stationäre Ringwirbelschicht 72 und einer Wirbelmischkammer 73 zu ersetzen, um eine besonders effektive und schonende Vorwärmung zu erreichen. Im ersten Schritt der Vorwärmung wird der feuchte Feststoff an der Oberfläche getrocknet und auf eine Temperatur von ca. 150 °C erwärmt. In der zweiten Vorwärmstufe B wird der Feststoff dann vorkalziniert, wobei ca. 70 % des Hydratwassers abgespalten werden und es gleichzeitig zu einer weiteren Erwärmung auf ca. 350 °C kommt. Dazu können in einem ersten Schritt bspw. 196 t/h feuchtes Aluminiumhydrat mit einer Temperatur von 65 °C in die Ringwirbelschicht 72 der Ringwirbelschicht-Wärmestufe 70 der ersten Vorwärmstufe A eingebracht und mit 5.000 Nm<sup>3</sup>/h Luft fluidisiert werden. Die Fluidisie-

5 rungsluft wird über eine Zuleitung 74 und einen Gasverteiler 75 in die Ringwirbelschicht 72 eingebracht. Über ein Zentralrohr 76 werden 197.000 Nm<sup>3</sup>/h Rauchgas mit einer Temperatur von ca. 340 °C zugeführt. In der Wirbelmischkammer 73 wird der Feststoff getrocknet, auf etwa 150 °C vorgewärmt und  
10 180 t/h des Feststoffs werden als trockenes Hydrat über das Elektrofilter 6 und einen anschließenden Airlift in die Ringwirbelschicht 72 der Ringwirbelschicht-Wärmestufe 71 eingebracht. Dort wird das Hydrat mit 5.000 Nm<sup>3</sup>/h Luft, die über eine Zuleitung 74 zugeführt werden, fluidisiert. Über das Zentralrohr 76 der Ringwirbelschicht-Wärmestufe 71 werden 150.000 Nm<sup>3</sup>/h Rauchgas mit einer  
10 Temperatur von ca. 1.000 °C eingeleitet, wodurch das trockene Hydrat vorkalziniert wird und sich auf ca. 350 °C erwärmt. Aus diesem zweiten Schritt werden etwa 144 t/h vorkalziniertes Material mit der Abluft ausgetragen.

**Bezugszeichenliste:**

				35	Zufuhrleitung
	1	Förderschnecke		40	Kühlsystem
	2	Abgasleitung		41	Förderleitung
5	3	Venturivorwärmer		42	Kühlzyklone
	4	Venturivorwärmer	35	45	Feststoffleitung
	5	Feststoffleitung		46	Feststoffleitung
	6	Abscheider, Filtereinrichtung		47	Wirbelschichtkühler
	7	Abgasleitung		50	Gebläse
10	8	Feststoffleitung		51	Luftleitung
	13	Feststoffleitung	40	55	Kühlschlange
	14	Mischbehälter		56	Wehr
	15	Produktzufuhrleitung		57	Wehr
	15a	Feststoffrückführleitung		59	Luftzufuhrleitung
15	16	Abgasleitung		60	Abluftleitung
	17	Feststoffleitung	45	63	Austragsleitung
	18	Abscheider, Zyklon		70	Ringwirbelschicht-Wärmestufe
	19	Feststoffleitung		71	Ringwirbelschicht-Wärmestufe
	20	Wirbelmischkammer		72	stationäre Ringwirbelschicht
20	21	Brennstoffleitung		73	Wirbelmischkammer
	24	Gasverteilerkammer	50	74	Zuleitung
	25	Reaktor		75	Gasverteiler
	26	Zentralrohr		76	Zentralrohr
	27	stationäre Ringwirbelschicht		A	erste Vorwärmstufe
25	28	Zufuhrleitung		B	zweite Vorwärmstufe
	29	Gasverteiler	55	D	Kühlstufe
	30	Lanze		E	Kühlstufe
	31	Luftzufuhrleitung		F	Kühlstufe
	33	Austrittsleitung		G	Kühlstufe
30	34	Abscheider		H	Kühlstufe

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Metalloxid aus Metallverbindungen, insbesondere Metallhydroxid oder Metallkarbonat, bei dem die Metallverbindung in  
5 einen Reaktor (25) mit Wirbelschicht geführt, dort durch Verbrennen von Brennstoff auf eine Temperatur von 650 bis 1.150 °C erhitzt und Metalloxid erzeugt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein erstes Gas oder Gasgemisch von unten durch ein Gaszufuhrrohr (26) in eine Wirbelmischkammer (20) des Reaktors (25) eingeführt wird, wobei das Gaszufuhrrohr (26) wenigstens teilweise  
10 von einer durch Zufuhr von Fluidisierungsgas fluidisierten, stationären Ringwirbelschicht (27) umgeben wird, und dass die Gasgeschwindigkeiten des ersten Gases oder Gasgemisches sowie des Fluidisierungsgases für die Ringwirbelschicht (27) derart eingestellt werden, dass die Partikel-Froude-Zahlen in dem Gaszufuhrrohr (26) zwischen 1 und 100, in der Ringwirbelschicht (27) zwischen  
15 0,02 und 2 sowie in der Wirbelmischkammer (20) zwischen 0,3 und 30 betragen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikel-Froude-Zahl in dem Gaszufuhrrohr (26) zwischen 1,15 und 20 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die  
20 Partikel-Froude-Zahl in der Ringwirbelschicht (27) zwischen 0,115 und 1,15 beträgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikel-Froude-Zahl in der Wirbelmischkammer (20)  
25 zwischen 0,37 und 3,7 beträgt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Füllstand an Feststoff in dem Reaktor (25) so eingestellt wird, dass sich die Ringwirbelschicht (27) über das obere Mündungsende  
30

des Gaszufuhrrohrs (26) hinaus erstreckt und dass ständig Feststoff in das erste Gas oder Gasgemisch eingetragen und von dem Gasstrom zu der oberhalb des Mündungsbereichs des Gaszufuhrrohrs (26) befindlichen Wirbelmischkammer (20) mitgeführt wird.

5

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Ausgangsmaterial Aluminiumhydroxid mit einer Korngröße von weniger als 100 µm zugeführt wird.

10

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Reaktor (25) vorgewärmtes sauerstoffhaltiges Gas durch das Gaszufuhrrohr (26) zugeführt wird.

15

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass gasförmiger und/oder flüssiger Brennstoff durch das Gaszufuhrrohr (26) in den Reaktor (25) eingeleitet wird, wobei der Brennstoff vorzugsweise im Bereich der Austrittsöffnung des Gaszufuhrrohrs (26) zugeführt wird.

20

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass gasförmiger Brennstoff und/oder Luft in den unteren Bereich der Ringwirbelschicht (27) des Reaktors (25) eingeleitet wird.

25

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Druck im Reaktor (25) zwischen 0,8 und 10 bar beträgt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Feststoff vor der Wärmebehandlung in wenigstens einer Vorwärmstufe (A, B), bestehend aus einem Wärmetauscher (3, 4) und ei-

nem nachgeschalteten Abscheider (6, 18), suspendiert, getrocknet, vorgewärmt und/oder teilkalzinert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Wärmetauscher ein Ringwirbelschicht-Wärmetauscher (70, 71) mit einer stationären Wirbelschicht (72) und einer Wirbelmischkammer (73) verwendet wird.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Kühlung des Reaktors (25) und/oder eines Ringwirbelschicht-Wärmetauschers (70, 71) durch Einspritzen von Wasser in die Ringwirbelschicht (27, 72) erfolgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass 0 bis 100% des in dem Abgas des Reaktors (25) mitgeführten Produkts nach der Wärmebehandlung über einen Abscheider (34) in einen vorzugsweise wirbelgasbetriebenen Mischbehälter (14) ausgeführt und mit teilkalzinertem Feststoff ein Produktgemisch erzeugt wird.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Produkt oder Produktgemisch einem Kühlsystem (40) zugeführt wird, welches insbesondere aus einer Anordnung von mehreren nacheinandergeschalteten Kühlstufen (D, E, F, G, H) besteht.

16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass das in der Kühlstufe (D, E, F, G, H) erwärmte Gas einer vorgeschalteten Kühlstufe (D, E, F, G), einer Vorwärmstufe (A, B) und/oder dem Reaktor (25) zugeführt wird.

17. Anlage zur Herstellung von Metalloxid aus Metallverbindungen, wie Metallhydroxid oder Metallkarbonat, insbesondere zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 16, mit einem als Wirbelschichtreaktor

ausgebildeten Reaktor (25), in dem die Metallverbindung durch Verbrennen von Brennstoff erhitzt und Metalloxid erzeugt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Reaktor (25) ein Gaszuführungssystem aufweist, welches derart ausgebildet ist, dass durch das Gaszuführungssystem strömendes Gas Feststoff aus einer stationären Ringwirbelschicht (27), die das Gaszuführungssystem wenigstens teilweise umgibt, in die Wirbelmischkammer (20) mitreißt.

18. Anlage nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gaszuführungssystem ein sich im unteren Bereich des Reaktors (25) im Wesentlichen vertikal nach oben bis in die Wirbelmischkammer (20) des Reaktors (25) erstreckendes Gaszufuhrrohr (26) aufweist, wobei das Gaszufuhrrohr (26) von einer wenigstens teilweise ringförmig um das Gaszufuhrrohr (26) herumführenden Kammer, in der die stationäre Ringwirbelschicht (27) ausgebildet ist, umgeben ist.

19. Anlage nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gaszufuhrrohr (26), bezogen auf die Querschnittsfläche des Reaktors (25), in etwa mittig angeordnet ist.

20. Anlage nach einem der Ansprüche 17 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Reaktor (25) ein Abscheider (34) zur Abtrennung von Feststoffen nachgeschaltet ist, und dass der Abscheider (34) eine zu der Ringwirbelschicht (27) des Reaktors (25) führende Feststoffrückföhrleitung (15a) und eine zu einem Mischbehälter (14) führende Feststoffleitung (15) aufweist.

21. Anlage nach einem der Ansprüche 17 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der ringförmigen Kammer des Reaktors (25) ein Gasverteiler (29) vorgesehen ist, welcher die ringförmige Kammer in eine obere Ringwirbelschicht (27) und eine untere Gasverteilerkammer (24) unterteilt, und dass die Gasver-

teilerkammer (24) mit einer Zufuhrleitung (21) für Fluidisierungsgas verbunden ist.

22. Anlage nach einem der Ansprüche 17 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**,  
dass der Reaktor (25) eine zu dem Gaszuführungssystem führende Zufuhrlei-  
tung für gasförmigen und/oder flüssigen Brennstoff und/oder eine zu der ring-  
förmigen Kammer führende Zufuhrleitung (21) für gasförmigen, flüssigen  
und/oder festen Brennstoff aufweist.

23. Anlage nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, dass in dem Gas-  
zuführungssystem, insbesondere dem Gaszufuhrrohr (26), eine Lanze (30) zur  
Zufuhr von gasförmigem und/oder flüssigem Brennstoff angeordnet ist, welche  
sich bis in den Bereich der Austrittsöffnung des Gaszuführungssystems, insbe-  
sondere des Gaszufuhrrohrs (26), erstreckt.

24. Anlage nach einem der Ansprüche 17 bis 23, **dadurch gekennzeichnet**,  
dass als Vorwärmstufe (A, B) eine Ringwirbelschicht-Wärmestufe (70, 71) mit  
einer Kammer für eine stationäre Ringwirbelschicht (72) und einer Wirbelmisch-  
kammer (73) vorgesehen ist.

25. Anlage nach einem der Ansprüche 17 bis 24, **dadurch gekennzeichnet**,  
dass dem Reaktor (25) ein vorzugsweise wirbelgasbetriebener Mischbehälter  
(14) zur Mischung des Produkts mit teilkalziniertem Feststoff zu einem Produkt-  
gemisch nachgeschaltet ist.

26. Anlage nach einem der Ansprüche 17 bis 25, **dadurch gekennzeichnet**,  
dass ein Kühlsystem (40) für das Produkt oder Produktgemisch einen Wirbel-  
bettkühler (37) mit mindestens einem vertikalen Wehr (56, 57) aufweist, vor dem  
das Produkt oder Produktgemisch eine Wirbelschicht ausbildet.



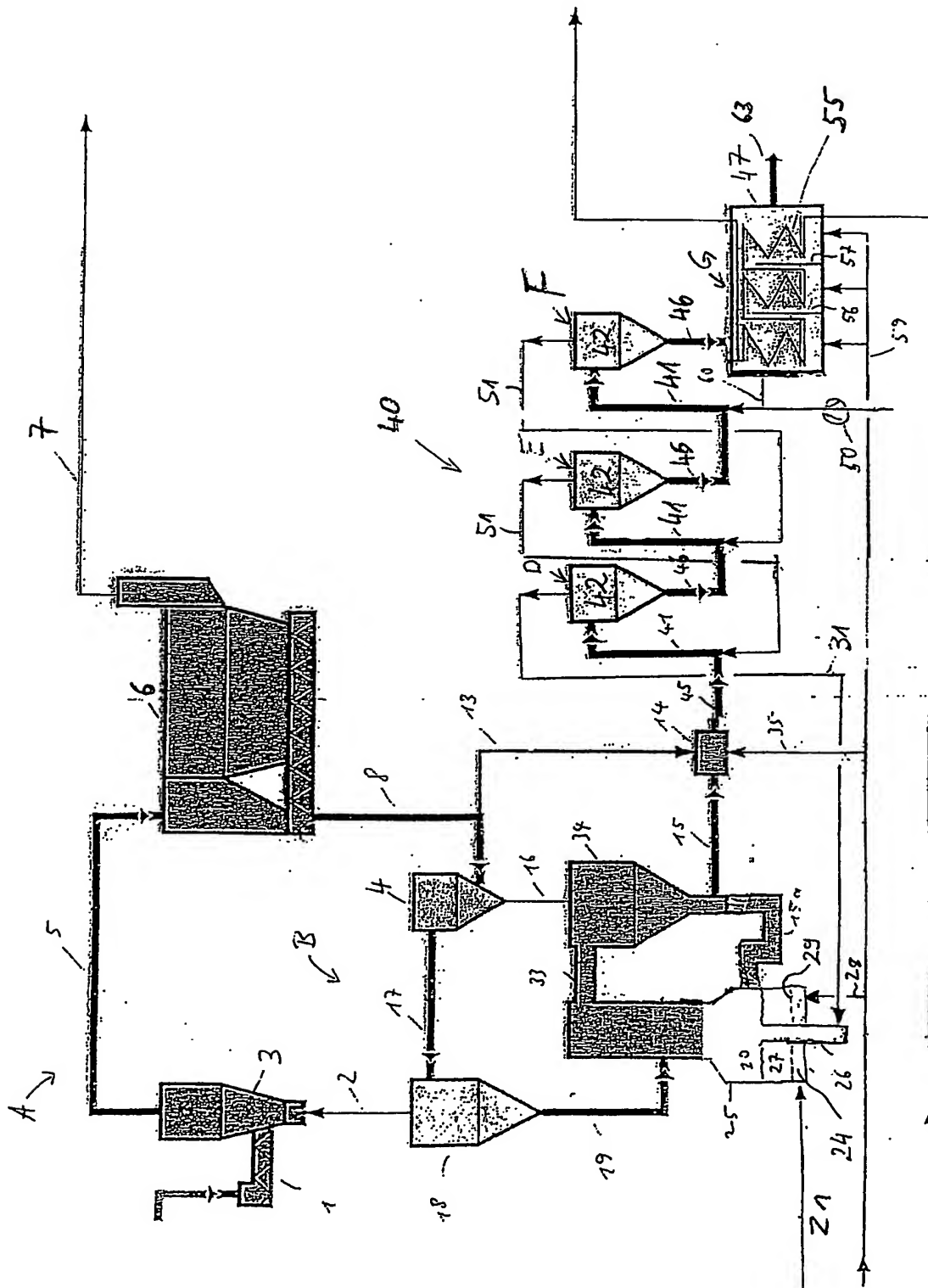


Fig. 1

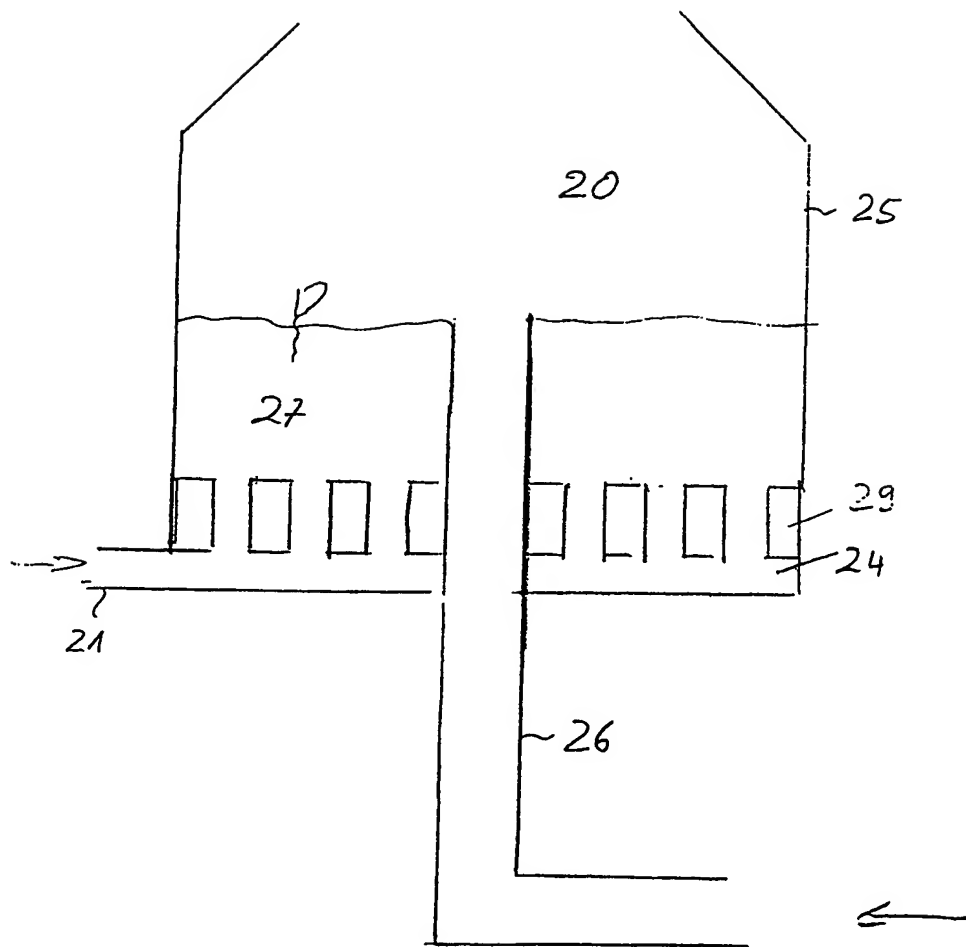


Fig. 2

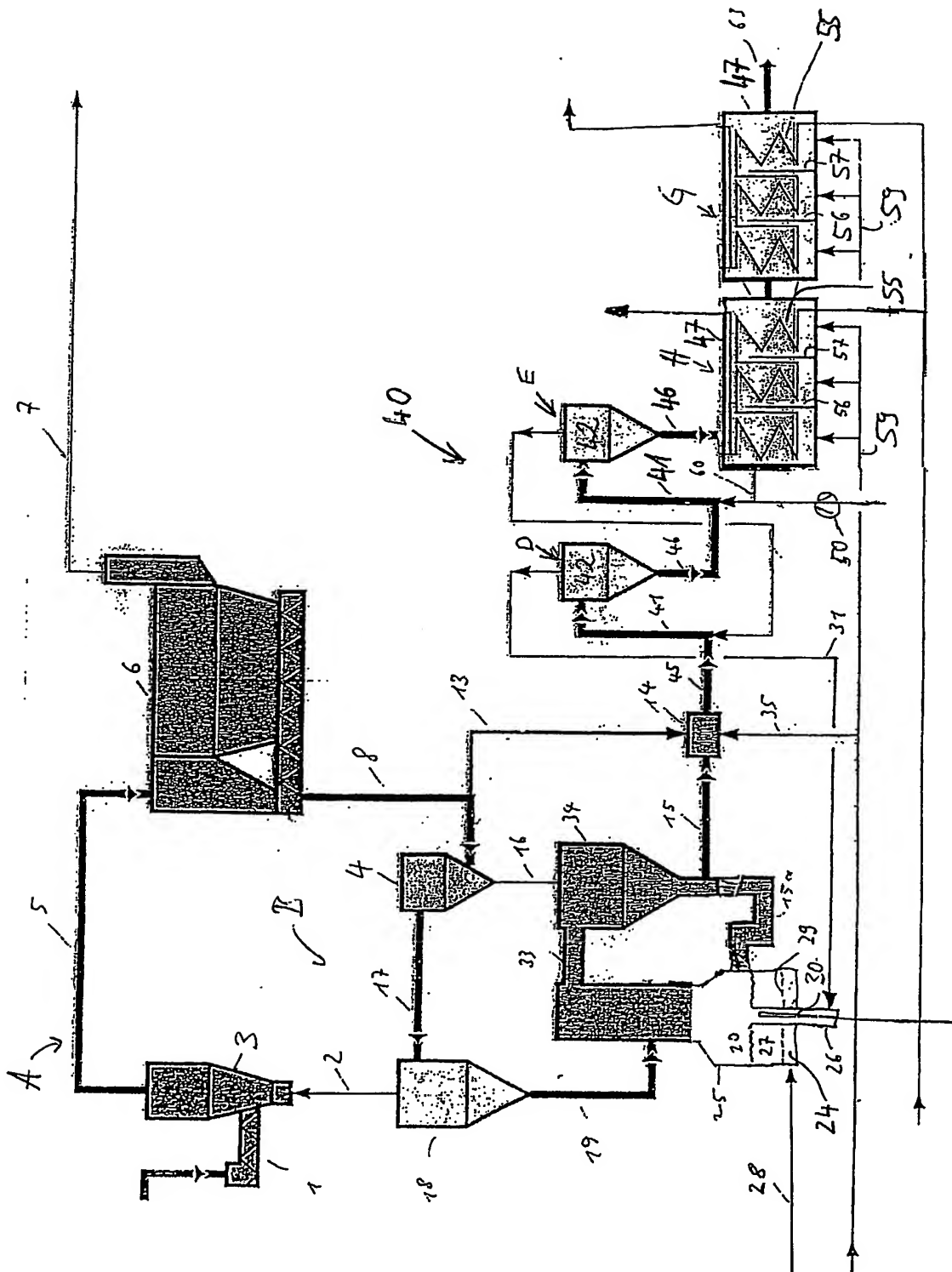


Fig. 3